

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-059214

(43)Date of publication of application : 05.03.1996

(51)Int.Cl.

C01B 13/11

B01D 53/04

B01D 53/14

H01T 23/00

(21)Application number : 06-224151

(71)Applicant : EBARA CORP  
TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 24.08.1994

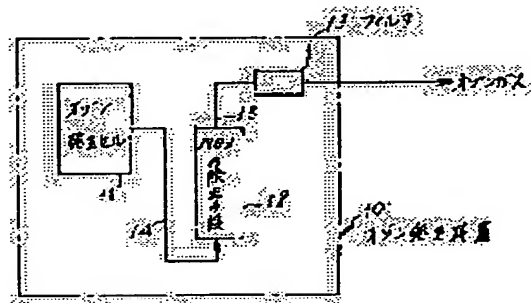
(72)Inventor : HARADA MINORU  
SHINJO RYOICHI  
TSUJIMURA MANABU  
NAKADA RENPEI  
MIYAZAKI KUNIHICO  
KAJI SHIGEHICO

## (54) OZONIZER

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide an ozonizer not being stained with a Cr compound or stained in such a slight degree as not to cause problems in production of semiconductors of high integration by eliminating NO<sub>x</sub>, HF and SO<sub>x</sub> contained in an ozone gas as a main cause of the occurrence of a Cr compound.

**CONSTITUTION:** In this ozonizer 10 for supplying a raw material gas to an ozone generating cell 11 to which a high voltage is impressed and sending a generated ozone gas through ozone gas transporting flow channels 14 and 15, the ozone gas transporting flow channels are equipped with a removing means for eliminating one or more of NO<sub>x</sub>, HF and SO<sub>x</sub>. The ozone gas from the ozone generating cell 11 is passed through the removing means to remove one or more of NO<sub>x</sub>, HF and SO<sub>x</sub> contained in the ozone gas and delivered.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 11.03.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-59214

(43)公開日 平成8年(1996)3月5日

(51)Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 13/11		Z		
B 0 1 D 53/04		Z		
	53/14	C		
H 0 1 T 23/00		8835-5G		

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平6-224151

(22)出願日 平成6年(1994)8月24日

(71)出願人 000000239

株式会社荏原製作所

東京都大田区羽田旭町11番1号

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 原田 稔

東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社  
荏原製作所内

(72)発明者 新莊 良一

東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社  
荏原製作所内

(74)代理人 弁理士 熊谷 隆 (外1名)

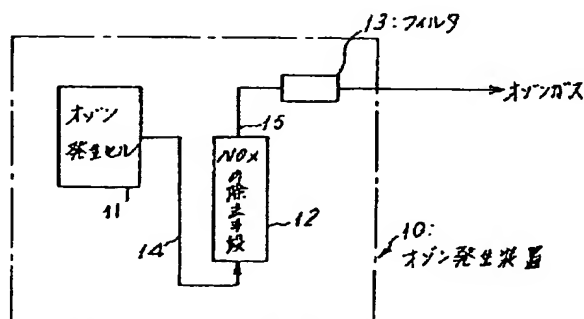
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 オゾン発生装置

## (57)【要約】

【目的】C r化合物発生の要因となるオゾンガスに含まれるNO<sub>x</sub>、HF、SO<sub>x</sub>を除去し、C r化合物に汚染されないか、或いは高集積度の半導体製造等に問題にならない程度の微量な汚染で済むオゾン発生装置を提供すること。

【構成】高電圧を印加しているオゾン発生セル11に原料ガスを供給し、該オゾン発生セル11で発生したオゾンガスをオゾンガス移送流路(管14、15)を通して送出するオゾン発生装置10において、オゾンガス移送流路にNO<sub>x</sub>、HF、SO<sub>x</sub>のいずれか1つ又は2つ以上を除去する除去手段(図ではNO<sub>x</sub>の除去手段)を設け、オゾン発生セル11からのオゾンガスを除去手段を通して、該オゾンガスに含まれるNO<sub>x</sub>、HF、SO<sub>x</sub>のいずれか1つ又は2つ以上を除去して送出する。



本発明のオゾン発生装置の構成例

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 高電圧を印加しているオゾン発生セルに原料ガスを供給し、該オゾン発生セルで発生したオゾンガスをオゾンガス移送流路を通して送出するオゾン発生装置において、

前記オゾンガス移送流路に $\text{NO}_x$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{SO}_x$ のいずれか1つ又は2つ以上を除去する除去手段を設け、前記オゾン発生セルからのオゾンガスを該除去手段を通して、該オゾンガスに含まれる $\text{NO}_x$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{SO}_x$ のいずれか1つ又は2つ以上を除去して送出することを特徴とするオゾン発生装置。

【請求項2】 前記除去手段は内部にゼオライト材を充填した容器であり、前記オゾン発生セルからのオゾンガスは該容器中を通るように構成したことを特徴とする請求項1に記載のオゾン発生装置。

【請求項3】 前記除去手段は容器に収容した純水を有し、前記オゾン発生セルからのオゾンガスを該純水中を通すように構成したことを特徴とする請求項1に記載のオゾン発生装置。

【請求項4】 前記オゾン発生セルからのオゾンガスを微細な気泡として前記純水中に気散させて通すことを特徴とする請求項3に記載のオゾン発生装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は半導体製造プロセス等を使用する高純度のオゾンガスを製造するオゾン発生装置に関するものである。

## 【0002】

【従来技術】従来、この種の高純度のオゾンガスを製造するオゾン発生装置においては、オゾンガスと接する部分の材料にステンレス鋼が用いられ、パーティクルやアウトガス(OUT GAS)の発生を嫌う半導体製造プロセスでは、その電解研磨処理を施したものを使用していた。

【0003】上記のようなオゾンガス接触部の材料にステンレス鋼材を用いた場合、オゾンガスに微量のクロム(Cr)化合物が含まれる。このCr化合物の発生原因としては、原料ガスとして酸素( $\text{O}_2$ )ガスに窒素( $\text{N}_2$ )ガスを添加したものをを用いることから、この窒素により、オゾン発生セル内で $\text{NO}_x$ が生成され、該 $\text{NO}_x$ とステンレス鋼の表面にくく微量に吸着されている水分とが反応し、硝酸となり、該硝酸がステンレス鋼と反応してCr化合物が発生するものと推測される。また、原料として酸素( $\text{O}_2$ )ガスに $\text{CF}_4$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{NF}_3$ 等を添加した場合も $\text{SO}_x$ や $\text{HF}$ の生成も予測され、Cr化合物が発生すると推測される。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来、半導体製造プロセスにおいては、使用するオゾンガスが微量なCr化合物で汚染されていても特に問題とならなかった。しかし

ながらオゾンガスの用途が広まっていくに伴い、半導体製造プロセスに用いるオゾンガス中に含まれるCr化合物が問題となってきているが、従来この問題に対処する有効な手段は無かった。

【0005】本発明は上述の点に鑑みてなされたもので、Cr化合物の発生の要因となるオゾンガスに含まれる $\text{NO}_x$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{SO}_x$ を除去し、Cr化合物の発生を大幅に低減できるオゾン発生装置を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため本発明は、高電圧を印加しているオゾン発生セルに原料ガスを供給し、該オゾン発生セルで発生したオゾンガスをオゾンガス移送流路を通して送出するオゾン発生装置において、オゾンガス移送流路に $\text{NO}_x$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{SO}_x$ のいずれか1つ又は2つ以上を除去する除去手段を設け、オゾン発生セルからのオゾンガスを除去手段を通して、該オゾンガスに含まれる $\text{NO}_x$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{SO}_x$ のいずれか1つ又は2つ以上を除去して送出することを特徴とする。

【0007】また、前記除去手段は内部にゼオライト材を充填した容器であり、オゾン発生セルからのオゾンガスを該容器中を通すように構成したことを特徴とする。

【0008】また、前記除去手段は容器に収容した純水を有し、オゾン発生セルからのオゾンガスは微細な気泡として純水中に気散させて通すように構成したことを特徴とする。

## 【0009】

【作用】本発明は上記のように、オゾン発生セルからのオゾンガスを内部にゼオライト材を充填した容器に通すことにより、オゾンガス中の $\text{NO}_x$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{SO}_x$ は該ゼオライトに吸着され除去される。また、容器に収容された純水中を通すことにより、オゾンガス中の $\text{NO}_x$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{SO}_x$ は純水中に溶解し除去される。従って、オゾンガス中にCr化合物発生の要因となる $\text{NO}_x$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{SO}_x$ が含まれないから、移送流路のオゾンガスとの接触部をステンレス鋼のようなCrを含む材料で構成しても、Cr化合物が生成されることなくオゾンガスはCr化合物に汚染されることはない。

## 【0010】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面に基づいて説明する。図1は本発明のオゾン発生装置の構成例を示す図である。図示するように、本オゾン発生装置10はオゾン発生セル11、 $\text{NO}_x$ の除去手段12、フィルタ13を具備し、オゾン発生セル11と $\text{NO}_x$ の除去手段12は少なくともオゾンガスと接触する部分はテフロン等の構成材料にCrを含まない材料を用いた管14で接続し、該 $\text{NO}_x$ の除去手段12とフィルタ13はテフロン又はステンレス鋼等からなる管15で接続している。

【0011】オゾン発生セル11はその電極に高周波高

電圧が印加され、無声放電等の放電が発生し、原料ガスとして酸素( $O_2$ )ガスに窒素( $N_2$ )ガスを添加したものを供給しオゾン( $O_3$ )ガス(8vol%)を発生させるものである。このように原料ガスとして酸素

( $O_2$ )ガスに窒素( $N_2$ )ガスを添加したものを供給した場合は、上記のようにオゾンガス中に $NO_x$ が含まれる。該 $NO_x$ の含むオゾンガスを管14を通して $NO_x$ の除去手段12を通すことにより、オゾンガス中の $NO_x$ が除去される。 $NO_x$ の除去されたオゾンガスは更にフィルタ13を通ることにより、パーティクル等が除去され、オゾン発生装置10から次のプロセスへ送出される。

【0012】上記のようにオゾン発生セル11からのオゾンガスは $NO_x$ の除去手段12でその中に含まれる $NO_x$ が除去される。従って、該除去手段12以降の管15等のオゾンガス移送流路のオゾンガス接触部に構成材料にCr化合物を含む、例えばステンレス管を用いてもCr化合物を生成する要因となる $NO_x$ がなく、オゾンガスはCr化合物で汚染されることはない。

【0013】図2は $NO_x$ の除去手段12の構成例を示す図である。 $NO_x$ の除去手段12は容器20に $NO_x$ 吸着剤21が充填された構造である。容器20は円筒状の外筒22をその上下開口をフランジ23、23で閉塞した構造で、外筒22の内側に上下に二枚のメッシュ板25、25を所定の間隔を設けて保持リング26、26で保持し、該メッシュ板25と25の間に前記 $NO_x$ 吸着剤21を充填した構造である。なお、図2において、24、24はフランジ23、23を外筒22に固定するボルト、27、27は気密を保つためのOリングである。

【0014】下側のフランジ23には継手28を介して一端が図1のオゾン発生セル11に接続された管14の他端が接続され、上側のフランジ23には継手28を介して一端が図1のフィルタ13に接続された管15の他端が接続される。管14を通してオゾン発生セル11からのオゾンガスを外筒22内に流すと、該オゾンガスは下側のメッシュ板25、 $NO_x$ 吸着剤21及び上側のメッシュ板25を通過して管15へと流れる。該オゾンガスが $NO_x$ 吸着剤21を通る間にその中に含まれる $NO_x$ は $NO_x$ 吸着剤21に吸着される。

【0015】上記構成の $NO_x$ の除去手段12において、フランジ23、外筒22及び保持リング26は純アルミニウム又はステンレス鋼にNiコーティング又はテフロン、メッシュ板25はテフロン、Oリング27はフロカーボンエラストマで構成した。また、 $NO_x$ 吸着剤21にはゼオライトを用いる。ゼオライトはオゾンガスに比べて多量の $NO_x$ 、HF、 $SO_x$ を吸着する性質を有している。また、オゾンガス中の $NO_x$ 、HF、 $SO_x$ は極く微量であるため、ゼオライト中にこの $NO_x$ 、HF、 $SO_x$ を微量に含むオゾンガスを通すと、オ

ゾンガスは短時間で吸着平衡状態に達し、それ以上は吸着されないが、 $NO_x$ 、HF、 $SO_x$ は長い時間かけて吸着され続けることになる。この原理によりオゾンガス中の $NO_x$ 、HF、 $SO_x$ を効果的に除去する。

【0016】図3は本発明のオゾン発生装置の他の構成例を示す図である。図3において、図1と同一符号を付した部分は同一又は相当部分を示す。16はガラス又はテフロンで構成された容器(水槽)であり内部に純水17が収容されている。オゾン発生セル11からのオゾンガスは管14を取って、水槽16の純水17の中に気散される。純水17の中を通過したオゾンガスは水槽16の上部から管15を通過して除湿器18に導かれ、該除湿器18でオゾンガス中に含まれる湿気を除去し、乾燥したオゾンガスとして次のプロセスに送られる。

【0017】また、管14の先端には図示は省略するが、オゾンガスを微細な気泡として気散させるため、例えば孔径10~100 $\mu m$ の多数の微細孔が形成された散気部を設け、該散気部からオゾンガスを微細気泡として気散させる。なお、上記除湿器18は次のプロセスが水分を嫌う場合に用いればよく、水分を嫌わないプロセスの場合は必ずしも必要なものではない。上記除湿器18は凝縮方式又は吸着方式等が用いられる。

【0018】上記のようにオゾンガスを純水17の中に気散させることにより、オゾンガス中に含まれる $NO_x$ が純水17の中に溶解し除去される。また、上記例はオゾン発生セル11に供給する原料ガスとして酸素

( $O_2$ )ガスに窒素( $N_2$ )ガスを添加した場合に、オゾンガスに含まれる $NO_x$ を除去する例を説明したが、原料ガスとして酸素( $O_2$ )ガスに $CF_4$ 、 $SF_6$ 、 $NF_3$ を添加したものを供給した場合はオゾンガス中にHFや $SO_x$ も含まれることになるが、上記のような純水17の中にオゾンガスを気散させることにより、これらHFや $SO_x$ も純水17の中に溶解し、除去されることになる。

【0019】水はオゾンガスに比べて $NO_x$ 、HF、 $SO_x$ を多量に溶解する性質を有している。また、オゾンガス中の $NO_x$ 、HF、 $SO_x$ は極く微量であるため、純水中に該 $NO_x$ 、HF、 $SO_x$ を微量に含むオゾンガスを通すとオゾンガスは短時間で溶解平衡状態に達し、それ以上は溶解しないが、オゾンガス中の $NO_x$ 、HF、 $SO_x$ は長い時間溶解し続けることになる。この原理により、オゾンガス中の $NO_x$ 、HF、 $SO_x$ を効果的に除去する。

【0020】

【発明の効果】以上、説明したように本発明によれば、オゾン発生セル以降のオゾンガス移送流路にオゾンガス中に含まれる $NO_x$ 、HF及び $SO_x$ を除去する除去手段を設けるから、該除去手段以降のオゾンガス移送流路のオゾンガスとの接触部の構成材料にステンレスCrを含む材料を用いても、オゾンガスがCr化合物に汚染さ

5

れることが無いという優れた効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のオゾン発生装置の構成例を示す図である。

【図2】本発明のオゾン発生装置に用いるNO<sub>x</sub>の除去手段の構成例を示す図である。

【図3】本発明のオゾン発生装置の他の構成例を示す図である。

【符号の説明】

10 オゾン発生装置  
11 オゾン発生セル  
12 NO<sub>x</sub>の除去手段  
13 フィルタ  
14 管

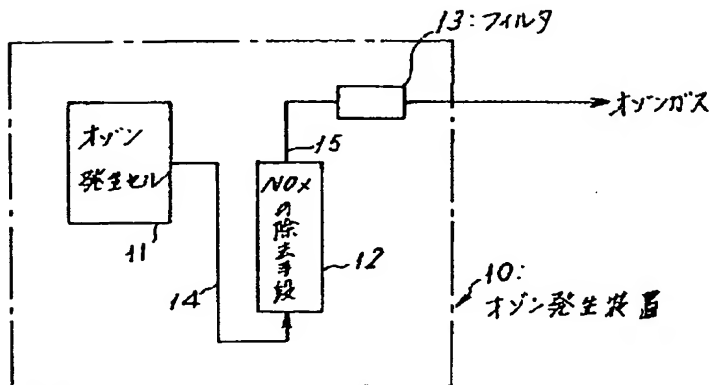
\* 15  
16  
17  
18  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28

\*

6

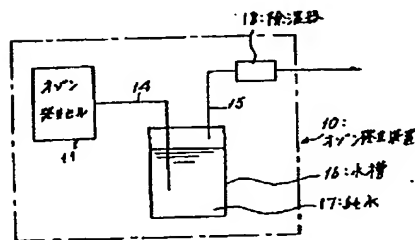
管  
水槽  
純水  
除湿器  
容器  
NO<sub>x</sub>吸着剤  
外筒  
フランジ  
ボルト  
メッシュ板  
保持リング  
Oリング  
継手

【図1】



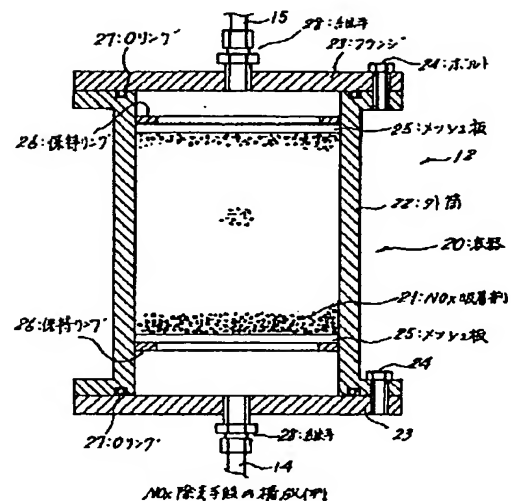
本発明のオゾン発生装置の構成例

【図3】



本発明のオゾン発生装置の構成例

【図2】



NO<sub>x</sub>除去手段の構成例

フロントページの続き

(72)発明者 辻村 学  
東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社  
荏原製作所内

(72)発明者 中田 鍊平  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 宮崎 邦浩  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 梶 成彦  
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会  
社東芝堀川町工場内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第1区分  
 【発行日】平成13年2月20日(2001.2.20)

【公開番号】特開平8-59214  
 【公開日】平成8年3月5日(1996.3.5)  
 【年通号数】公開特許公報8-593  
 【出願番号】特願平6-224151  
 【国際特許分類第7版】

C01B 13/11

B01D 53/04

53/14

H01T 23/00

【F1】

C01B 13/11 Z

B01D 53/04 Z

53/14 C

H01T 23/00

【手続補正書】

【提出日】平成12年1月17日(2000.1.17)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高電圧を印加しているオゾン発生セルに原料ガスを供給し、該オゾン発生セルで発生したNO<sub>x</sub>、HF、SO<sub>x</sub>のいずれか1つ又は2以上を含むオゾンガスをオゾンガス移送路を通して送出するオゾン発生装置において、  
 前記オゾンガス移送路に内部にゼオライト材を充填した容器を設け、該オゾンガス移送路を通るオゾンガスを該容器に充填したゼオライト材を通して送出することを特徴とするオゾン発生装置。

【請求項2】 高電圧を印加しているオゾン発生セルに原料ガスを供給し、該オゾン発生セルで発生したNO<sub>x</sub>、HF、SO<sub>x</sub>のいずれか1つ又は2以上を含むオゾンガスをオゾンガス移送路を通して送出するオゾン発生装置において、  
 前記オゾンガス移送路に純水を収容した容器を設け、該オゾンガス移送路を通るオゾンガスを該容器に収容した純水中を通して送出することを特徴とするオゾン発生装置。

【請求項3】 請求項2に記載のオゾン発生装置において、  
 前記オゾンガスを微細な気泡として前記容器収容した純水中に気散させて通すことを特徴とするオゾン発生装

置。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため請求項1に記載の発明は、高電圧を印加しているオゾン発生セルに原料ガスを供給し、該オゾン発生セルで発生したNO<sub>x</sub>、HF、SO<sub>x</sub>のいずれか1つ又は2以上を含むオゾンガスをオゾンガス移送路を通して送出するオゾン発生装置において、オゾンガス移送路に内部にゼオライト材を充填した容器を設け、該オゾンガス移送路を通るオゾンガスを該容器に充填したゼオライト材を通して送出することを特徴とする。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】また、請求項2に記載の発明は、高電圧を印加しているオゾン発生セルに原料ガスを供給し、該オゾン発生セルで発生したNO<sub>x</sub>、HF、SO<sub>x</sub>のいずれか1つ又は2以上を含むオゾンガスをオゾンガス移送路を通して送出するオゾン発生装置において、オゾンガス移送路に純水を収容した容器を設け、該オゾンガス移送路を通るオゾンガスを該容器に収容した純水中を通して送出することを特徴とする。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】また、請求項3に記載の発明は、請求項2に記載のオゾン発生装置において、オゾンガスを微細な気泡として容器収容した純水中に気散させて通すことを特徴とする。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】

【発明の効果】以上説明したように請求項1又は2に記載の発明によれば、オゾン発生セルで発生したNO<sub>x</sub>、HF、SO<sub>x</sub>のいずれか1つ又は2以上を含むオゾンガスを該容器に充填したゼオライト材又は容器に収容した純水を通して送出するので、オゾンガス中に含まれるNO<sub>x</sub>、HF、SO<sub>x</sub>は除去され、該除去以降のオゾンガス移送流路にオゾンガスとの接触部の構成材料にステンレスCrを含む材料を用いても、オゾンガスがCr化合物に汚染されることが無いという優れた効果が得られる。また、請求項3に記載の発明によれば、オゾン発生セルで発生したNO<sub>x</sub>、HF、SO<sub>x</sub>のいずれか1つ又は2以上を含むオゾンガスを微細な気泡として容器収容した純水中に気散させて通すので、NO<sub>x</sub>、HF、SO<sub>x</sub>を効果的に除去することができる。